

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2005 年10 月13 日 (13.10.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/095104 A1

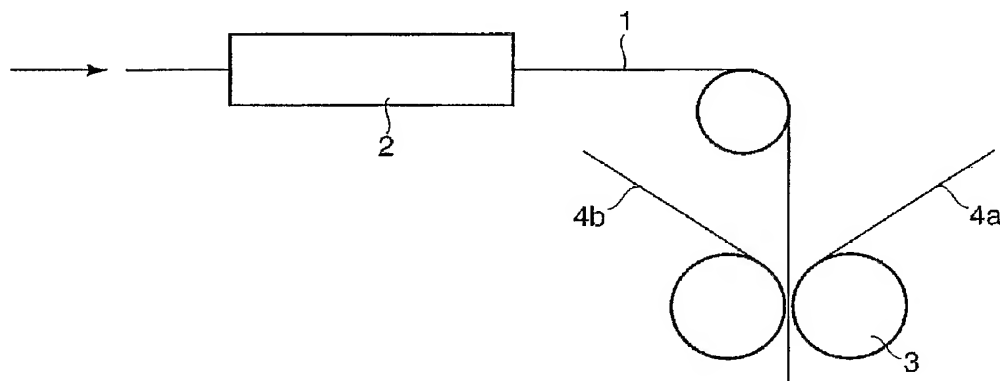
(51) 国際特許分類: B32B 15/08, B65D 65/40  
(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/006732  
(22) 国際出願日: 2005 年3 月30 日 (30.03.2005)  
(25) 国際出願の言語: 日本語  
(26) 国際公開の言語: 日本語  
(30) 優先権データ:  
特願2004-109079 2004 年4 月1 日 (01.04.2004) JP  
特願2004-109078 2004 年4 月1 日 (01.04.2004) JP  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): J F E  
スチール株式会社 (JFE STEEL CORPORATION)  
[JP/JP]; 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目2 番  
3 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山中 洋一郎  
(YAMANAKA, Yoichiro) [JP/JP]; 〒1000011 東京都千  
代田区内幸町二丁目2 番3 号 JFEスチール株式会  
社知的財産部内 Tokyo (JP). 鈴木 威 (SUZUKI, Takeshi)  
[JP/JP]; 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目2 番  
3 号 JFEスチール株式会社知的財産部内 Tokyo (JP).  
岩佐 浩樹 (IWASA, Hiroki) [JP/JP]; 〒1000011 東京都  
千代田区内幸町二丁目2 番3 号 JFEスチール株式会  
社知的財産部内 Tokyo (JP). 北川 淳一 (KITAGAWA,  
Junichi) [JP/JP]; 〒1000011 東京都千代田区内幸町二  
丁目2 番3 号 JFEスチール株式会社知的財産部内  
Tokyo (JP). 渡辺 豊文 (WATANABE, Toyofumi) [JP/JP];  
〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目2 番3 号 JFE  
スチール株式会社知的財産部内 Tokyo (JP). 渡辺 真介

[続葉有]

(54) Title: RESIN-COATED METAL SHEET

(54) 発明の名称: 樹脂被覆金属板



(57) Abstract: A resin-coated metal sheet comprising a metal sheet, an under resin layer containing hydrophilic copolyester superimposed on at least one major surface of the metal sheet and an upper resin layer containing polyester, the polyester containing a diol component consisting of 1 to 10 mol% of diol derivative of alicyclic compound and 99 to 90 mol% of ethylene glycol and a dicarboxylic acid component of terephthalic acid, superimposed on the under resin layer, wherein the total amount of cyclic trimers of alkylene terephthalate contained in the upper and under resin layers is  $\leq 0.9$  mass%. In the production of canned food by the use of this resin-coated metal sheet, even after retort treatment, any white powdering phenomenon or whitening phenomenon would not occur on the external surface of the can to thereby in no way deteriorate the external surface design of canned food.

(57) 要約: 樹脂被覆金属板は、金属板、該金属板の少なくとも片面に、親水性の共重合ポリエステルを含有する下樹脂層、および、該下樹脂層の上に、脂環式化合物のジオール誘導体 1 ~ 10 モル%とエチレングリコール 99 ~ 90 モル%からなるジオール成分とテレフタル酸をジカルボン酸成分とするポリエステルを含有する上樹脂層を有し、かつ該上下の樹脂層に含有されるアルキレンテレフタレート

[続葉有]



WO 2005/095104 A1



(WATANABE, Shinsuke) [JP/JP]; 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 JFEスチール株式会社 知的財産部内 Tokyo (JP). 太田 充紀 (OTA, Mitsunori) [JP/JP]; 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 JFEスチール株式会社 知的財産部内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 落合 憲一郎 (OCHIAI, Kenichiro); 〒1000005 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 JFEテクノリサーチ株式会社 特許出願部内 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,

SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

## 樹脂被覆金属板

## 技術分野

本発明は、食品用の缶詰の胴体、底及び蓋等に用いられる樹脂被覆金属板に関する。

## 背景技術

食品の包装容器の一形態である金属缶は、機械的強度が高く、耐熱性および密閉性に優れる。したがって、内容物の長期保存が可能である。また、内容物を高温で充填してそのまま密封したり、加温状態で内容物を保存したりすることもできる。レトルト処理等の殺菌処理も容易に行えるため、包装容器としての安全衛生性に対する信頼性も高い。更に、使用後の缶の分別・回収が比較的容易であるなど多くの長所を有する。なお、レトルト処理とは、内容物を熱で殺菌するため、内容物を充填した缶を高温の水蒸気などで加熱処理することである。

従来から、食品缶詰用の金属素材として、電気クロムめっき鋼板(以下、E C C Sとも呼ぶ)あるいはアルミニウム板等が用いられている。これら容器用の金属板は、腐食を防止するためのみならず、容器内面側になる金属板表面については内容物の風味を保つため、また容器外面側になる金属板表面については意匠性の付与や印刷面の保護のため等の理由で、熱硬化性樹脂を主成分とする溶剤型塗料が塗布されてきた。しかし、この塗装技術は、焼き付け工程が複雑であるばかりでなく、多大な処理時間を要する。さらには多量の溶剤を排出するという問題を抱えていた。そこで現在では、これらの問題を解決するため、熱可塑性樹脂フィルムを加熱した金属板に積層して用いる技術が主流となり、ラミネート法として数多く提案されている。なお、本願で言うラミネートとは、金属板の少なくとも一面を樹脂フィルムで被覆することを言う。

例えば、特開平５－１５６０４０号公報あるいは特開平７－１９５６１７号公報等には、熱圧着が可能なラミネート用のポリエステルフィルムが記載されている。一方、特開平３－２１２４３３号公報あるいは特開平５－９２５３５号公報等には、このような熱圧着可能なポリエステルフィルムをラミネートした金属板の製造方法や、さらには得られたラミネート金属板から高絞り比の缶体を製造する方法なども記載されている。

しかしながら、これら従来のポリエステル樹脂で被覆された金属板では、樹脂被覆面が食品缶詰の外面側になるように用いると、レトルト処理等の高温殺菌処理の際に、ポリエステル樹脂中のオリゴマーが樹脂表面にしばしば析出する。これが白い粉状に見えることから、意匠性を損なわせるという問題があった（いわゆる白粉化現象）。さらに、レトルト殺菌処理中には、樹脂層そのものが白く濁ったように変色する現象も発生する（いわゆる白化現象）。そこで、これら缶外面の意匠上の問題についてその解決が強く求められるようになった。

白粉化の防止技術としては、ポリエステル樹脂中に含まれるオリゴマー量を低減する手法が主流になっている。例えば、特開平１０－１１００４６号公報には、フィルム中に含まれているオリゴマー量を１．３質量％以下に規定すれば、レトルト処理等の高温処理を行っても、オリゴマーの析出が抑制される旨が開示されている。しかし、食品缶詰に施されるレトルト処理は、通常、１２０℃以上で９０分間という高温長時間処理のため、該公報の実施例のような、オリゴマーが１．０質量％以上も含まれるレベルでは、白粉化を防止することは現実的には不可能である。また、特開平１１－７９１８９号公報には、ポリエステル樹脂に含有されるエステルオリゴマー類が水に溶出するのを抑制する技術が開示されている。しかし、当該技術を用いても、意匠性の維持は未だに満足できるレベルには達していない。

一方、缶外面の意匠上のもう一つの問題である白化現象についても、いくつかの改善技術が提案されている。例えば、特開平６－１５５６６０号公報には、金属板にポリエステル樹脂を積層する技術が提案されている。特に、金属板に接す

る樹脂層の結晶性と接していない樹脂層の結晶配向性をコントロールする技術が開示されている。該技術は、白化現象を次のように推定して得られた技術である。すなわち、金属板に接する側の無定形樹脂層がレトルト処理によって結晶化する速度が、該金属板表面の結露部分と非結露部分とで異なるため、互いに光の屈折率や体積の異なる樹脂層となって光の散乱が生じ、表面が白化して見えるという推定である。

また、特開平5-331302号公報では、レトルト処理時にはポリマーの結晶化速度が遅いため、結晶がゆっくりと成長して大きくなり、白化現象の原因になると考えられている。そこで、レトルト処理時のポリマーの結晶化速度を早めることで、微結晶を多数生成させる提案をしている。しかし、両技術とも、白化現象のメカニズム把握が正確でないため、未だに意匠性の維持は不十分であり、適切な改善技術とはいえない。

本発明の目的は、食品缶詰の外面に関する上記問題を解決するためになされたものであり、レトルト殺菌処理後であっても白粉化現象および白化現象のいずれも起こらない樹脂被覆金属板を提供することである。

#### 発明の開示

すなわち、本発明は、金属板、該金属板の少なくとも片面に、親水性の共重合ポリエステルを含有する下樹脂層、および、該下樹脂層の上に、脂環式化合物のジオール誘導体1～10モル%とエチレングリコール99～90モル%からなるジオール成分とテレフタル酸をジカルボン酸成分とする共重合ポリエステルを含有する上樹脂層を有し、かつ該上下の樹脂層に含有されるアルキレンテレフタレート環状三量体の合計量が0.9質量%以下である樹脂被覆金属板である。

なお、この樹脂被覆金属板は、該脂環式化合物のジオール誘導体が、シクロパラフィンのジオール誘導体であるのが好ましい。さらに、この樹脂被覆金属板は、該シクロパラフィンのジオール誘導体が、1,4-シクロヘキサジメタノールであるのがより好ましい。

また、上記のいずれの樹脂被覆金属板は、該親水性の共重合ポリエステルが、金属スルホネート基を有する芳香族ジカルボン酸 1 ～ 10 モル% をジカルボン酸成分とした共重合ポリアルキレンテレフタレートであるのが好ましい。

さらに、上記のいずれの樹脂被覆金属板は、該下樹脂層の厚みが、0.5 ～ 5  $\mu\text{m}$  であるのが好ましい。

また、上記のいずれの樹脂被覆金属板は、該上樹脂層の面配向係数が、0.01 ～ 0.05 であるのが好ましい。

さらに、上記のいずれの樹脂被覆金属板は、該上下の樹脂層の X 線回折による (100) 面の結晶サイズが、6 ～ 8 nm である二軸延伸ポリエステルであるのが好ましい。

また、上記のいずれの樹脂被覆金属板も、該上下の樹脂層を片面に有する該金属板の反対側の表面に、0.1 ～ 2 質量% のワックスおよび 0.1 ～ 5 質量% のオレフィン樹脂からなる群より選ばれるいずれか一方を含有したポリエステルを有する第三樹脂層を有するのが好ましい。

なお、上記のいずれの樹脂被覆金属板も、該第三樹脂層の面配向係数が、0.02 ～ 0.06 であるのがより好ましい。

さらに、上記のいずれの樹脂被覆金属板も、該第三樹脂層が、固体高分解能 NMR による構造解析におけるベンゼン環の 1、4 位炭素の緩和時間  $T1\rho$  が 150 msec 以上である二軸延伸ポリフタレートエステルであるのがより好ましい。この樹脂被覆金属板では、該第三樹脂層において複屈折率が 0.02 以下である領域が、該金属板との界面から厚み 5  $\mu\text{m}$  未満の領域であるのがより好ましい。

また、上記のいずれの樹脂被覆金属板も、該上樹脂層、該下樹脂層および該第三樹脂層からなる群より選ばれる少なくとも 1 層が着色剤を含有するのがより好ましい。なお、上記のいずれの樹脂被覆金属板も、前記着色剤がジスアゾ有機顔料であるのが特に好ましい。

さらに、本願では、金属板と、この金属板の少なくとも片面に形成されたポリエステルを主成分とする樹脂層とを具備し、

この樹脂層は、上層と金属板に接する下層とを備えた積層樹脂層であり、

この樹脂層の上層は、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸を主成分とし、グリコール成分としてエチレングリコール及び1、4-シクロヘキサンジメタノールを主成分とし、かつ全グリコール成分中の1、4-シクロヘキサンジメタノール成分比率が1～10モル%であるポリエステルで構成され、

前記樹脂層の下層は、親水性共重合ポリエステルで構成され、

積層樹脂中に含まれるオリゴマー（環状三量体）含有量が、0.3～0.9質量%であることを特徴とする容器用樹脂被覆金属板を提供する。

#### 図面の簡単な説明

図1は、金属板の被覆装置の一例を示す図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下に本発明を詳細に説明する。

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した。その結果、金属板の少なくとも片面に、親水性の共重合ポリエステルを含有する下樹脂層、および、該下樹脂層の上に、脂環式化合物のジオール誘導体1～10モル%とエチレングリコール99～90モル%からなるジオール成分とテレフタル酸をジカルボン酸成分とするポリエステルを含有する上樹脂層を有し、かつ該上下の樹脂層に含有されるアルキレンテレフタレートの環状三量体の合計量が0.9質量%以下である樹脂被覆金属板を発明した。

#### （金属板）

本発明の素材となる金属板は、缶用材料として広く使用されているアルミニウム板や軟鋼板等を用いることができる。特に下層が金属クロム、上層がクロム水酸化物からなる二層皮膜を形成させた表面処理鋼板（いわゆるECCS）等が最

適である。E C C Sの金属クロム層、クロム水酸化物層の付着量については、特に限定されない。しかし、加工後密着性、耐食性の観点から、何れもクロム換算で、金属クロム層では $70 \sim 200 \text{ mg/m}^2$ 、クロム水酸化物層では $10 \sim 30 \text{ mg/m}^2$ の付着量とすることが望ましい。

(下樹脂層)

本発明の下樹脂層は、白化防止のため親水性の共重合ポリエステルを含有する。好適な親水性共重合ポリエステルとして、金属スルホネート基を有する芳香族ジカルボン酸をジカルボン酸成分として $1 \sim 10$ モル%共重合させた共重合ポリアルキレンテレフタレートが挙げられる。金属スルホネート基を有する芳香族ジカルボン酸としては、具体的には、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、2-ナトリウムスルホテレフタル酸、4-ナトリウムスルホフタル酸、4-ナトリウムスルホ-2,6-ナフタレンジカルボン酸が挙げられる。さらには、これらの化合物のナトリウムを他のアルカリ金属（カリウム、リチウムなど）で置換した化合物、及びその誘導体が挙げられる。その中でも5-アルカリ金属スルホイソフタル酸が好ましく、更には5-ナトリウムスルホイソフタル酸が特に好ましい。

金属スルホネート基を有する芳香族ジカルボン酸成分を、本発明で規定した範囲で含有する共重合ポリエステルは、レトルト処理時に発生する白化現象を抑制する効果を有する。我々は、レトルト処理時の白化現象を詳細に解析した結果、缶体を被覆する樹脂層内に水蒸気が浸透することによって樹脂層内部に気泡が形成され、気泡部で光が散乱することが原因であることを新たに見出した。従って、特性改善のためには、樹脂層内での気泡形成を抑制することが重要であり、従来技術欄に述べたような手法では、適切な解決策になり得ないことが判明した。

樹脂中に侵入した水蒸気は、樹脂中を拡散し、金属板との界面近傍まで到達する。レトルト処理の開始直後は、缶内に充填された内容物が常温に近い状態にあるため、缶の外部から内部にかけて温度勾配が生じる。すなわち、樹脂中を拡散する水蒸気は、金属板に近づくにつれて冷却されることとなり、該界面近傍で液化し、凝縮水となって液胞を形成する。その後、処理時間の経過とともに、缶全



体が高温となるにしたがい、該界面に形成した液胞の気化が起こり、その部分が気泡となってレトルト殺菌処理後も樹脂中に残留するものと考えられる。気泡部分は、周囲の樹脂と屈折率が異なることから、光の散乱をまねき、樹脂表面が白化して見えることとなる。

したがって、白化を抑制するためには、a. 水蒸気の侵入を抑止する、および／または b. 気泡形成のもとになる液胞の形成を抑止すれば良い。ここで、a. については、蒸着フィルム等の適用が考えられる。しかし、蒸着層が成形性に乏しいため、缶成形には追随できない。また、他の特殊フィルムの適用も考えられるが、高価であり、大幅なコストアップにつながる。そこで、発明者らは、b. の技術に着目し鋭意検討した。その結果、親水性樹脂の適用が効果的であることを見出した。親水性樹脂を金属板に接するように形成することにより、水蒸気が液化したところで、水分子を樹脂中に捕捉することで、水の凝縮に伴う液胞の形成を効果的に抑制することが可能となる。

金属スルホネート基を有する芳香族ジカルボン酸をジカルボン酸成分として 1 ～ 10 モル% 共重合させた共重合ポリエステルは、金属スルホネート基のイオン性によって、極性が変化する。金属スルホネート基を有する芳香族ジカルボン酸の共重合率が 1 モル% 未満の場合には、親水性が十分でなく、凝縮水の形成を効果的に抑止できず、樹脂が白化してしまう。しかし、金属スルホネート基を有する芳香族ジカルボン酸の共重合率が高くなるにつれて、ポリエステル分子鎖間の凝集力が高くなり、熔融粘度が著しく高くなる。金属スルホネート基を有する芳香族ジカルボン酸の共重合率が 10 モル% を超える場合には、分子間のイオン結合に起因するゲル化が著しく、熔融粘度が高くなりすぎて、樹脂の被覆が困難になる。従って、金属スルホネート基を有する芳香族ジカルボン酸の共重合率は、1 ～ 10 モル% の範囲が適正である。

本発明の下樹脂層に含有される金属スルホネート基を有する芳香族ジカルボン酸をジカルボン酸成分として 1 ～ 10 モル% 共重合させた共重合ポリアルキレンテレフタレートは、その 80 モル% 以上がアルキレンテレフタレートを繰り返し

単位からなるものであることが望ましい。アルキレンテレフタレートとしては、エチレンテレフタレート、ブチレンテレフタレート、プロピレンテレフタレートなどを好適な例としてあげることができる。中でもエチレンテレフタレートを80モル%以上繰り返し単位とする共重合ポリエステルは、強度が高く延性に富むので、好ましい。

本発明の金属スルホネート基を有する芳香族ジカルボン酸をジカルボン酸成分として1～10モル%共重合させた共重合ポリアルキレンテレフタレートは、本発明の目的を損なわない範囲で他の第三成分が共重合されていてもよい。例えば、テレフタル酸の代わりに用いる化合物としては、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、1,4-シクロヘキサレンジカルボン酸等の、芳香族、脂肪族あるいは脂環族ジカルボン酸及びそれらの誘導体を挙げることができる。アルキレングリコール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ポリアルキレングリコールのような芳香族、脂肪族あるいは脂環族のジオール化合物を用いることができる。なお、これらのポリマーには必要に応じて例えば、酸化防止剤、安定剤、制電剤、消臭剤、微細孔形成剤等を含有させてもよい。ここで言う「含有」とは、付着、貼合、混入あるいは変性など樹脂と一体化したあらゆる状態を言うが、通常は、製膜工程で樹脂を熔融した際にこれらを添加することによって達成される。

本発明の下樹脂層の厚みは、0.5～5 $\mu\text{m}$ であることが望ましい。0.5 $\mu\text{m}$ 以上であれば、気泡が下樹脂層の内部で生じない。5 $\mu\text{m}$ 以下の方が、湿潤下での密着性が向上する傾向が認められる。従って、厚みは、0.5～5 $\mu\text{m}$ の範囲が適正である。

#### (上樹脂層)

本発明の上樹脂層は、脂環式化合物のジオール誘導体1～10モル%とエチレングリコール99～90モル%からなるジオール成分とテレフタル酸をジカルボン酸成分とする共重合ポリエステルを、主成分として含有する。ここで言う主成

分とは、上樹脂層の全樹脂に対して該共重合ポリエステルが85モル%以上含まれることであり、より好ましくは、90モル%以上である。上樹脂層に副成分として含有され得るポリエステルを、その成分原料で以下に例示する。ジカルボン酸成分としては、イソフタル酸、フタル酸、2、6-ナフタレンジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸等が挙げられ、グリコール成分としてはジエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、トリエチレングリコール等が挙げられる。

該脂環式化合物のジオール誘導体を構成する「脂環式化合物」は、シクロパラフィン、シクロオレフィンあるいはシクロアルキンのいずれでも好い。これらの脂環式化合物は、通常3～8員環であるが、特に6員環あるいは5員環であるのが好ましい。また該「ジオール誘導体」とは、2つのヒドロキシ基がこれらの環状炭素に直接結合したものでよいし、他の結合を介して間接的に結合したものでよい。間接的に介する結合は、アルキレン基、アルキリデン基、および／または炭素数3～10程度のオリゴメチレン基を例示できる。

該上樹脂層に含有される該共重合ポリエステルの構成原料である脂環式化合物のジオール誘導体は、白粉化の防止に効果を発揮する。ジオール成分としてエチレングリコールと共に該脂環式化合物のジオール誘導体を併用すると、脂環式化合物は炭素間結合の回転自由度が高いため、得られる共重合ポリエステルの分子鎖に不規則性を付与する。この不規則化した共重合ポリエステルを、該上層の樹脂として溶融押し出し成形すると、該樹脂中にオリゴマーが生成するのを抑制したり、および／または該樹脂の表面に拡散しようとするオリゴマーを捕捉したりする役割をなすと考えられる。その結果、レトルト処理時にオリゴマーが析出するのを防止できる。したがって、該脂環式化合物のジオール誘導体としては、環が飽和していて変形自由度が高いシクロパラフィンのジオール誘導体がより好ましい。なかでも、1，4-シクロヘキサンジメタノール（以下、1，4-CHDMとも呼ぶ）が好適である。我々は、白粉化現象を誘引するオリゴマーのなかでもアルキレンテレフタレートの環状三量体が最も強い影響力があることを突き止

めた。該上樹脂層を構成する該共重合ポリエステル中の1, 4-シクロヘキサンジメタノール成分は、オリゴマー類、特にこのアルキレンテレフタレートの環状三量体の生成抑制あるいは捕捉に極めて有効である。

該規定量の1, 4-CHDMをジオール成分として含む該上樹脂層中の共重合ポリエステルは、食品缶詰に施されるレトルト処理のような高温かつ長時間の処理後であっても、従来のポリエステル樹脂に見られていたアルキレンテレフタレートの環状三量体の析出が極めて少なく、意匠性の確保に優れた効果を発揮する。後述の実施例欄に示すとおり、1モル%以上の1, 4-CHDM成分を含有する本発明の実施例である共重合ポリエステルでは、レトルト処理後であっても、該環状三量体の析出はごく少量に抑制され、良好な意匠性が維持される。これに対し、1, 4-CHDM成分を含有せず他の条件はこれらの実施例と同様の成分からなる比較例のポリエステル類は、該環状三量体が樹脂表面に白い粉として析出し、意匠性が低化してしまう。

該上樹脂層の該共重合ポリエステル中の1, 4-CHDM成分の含有量が1モル%未満の場合は、オリゴマーの析出を抑制する効果が不十分であり、一方、10モル%超となると、析出抑制効果が飽和している範囲であり、これ以上添加してもコストアップとなるだけである。なお、ここで、該上樹脂層が2種類以上のポリエステルから構成される場合、1, 4-CHDMの含有量は、該上樹脂層中の全ポリエステル樹脂に対する含有率で定義される。

1, 4-CHDMの含有量をかかえる範囲に調整する手法としては、例えばテレフタル酸とエチレングリコールと1, 4-シクロヘキサンジメタノールの共重合体の場合について挙げると、ポリエチレンテレフタレートを合成する際に1, 4-シクロヘキサンジメタノールをモノマーとして用いる方法や、ポリエチレンテレフタレートとポリシクロヘキサン-1, 4-ジメチレンテレフタレートをブレンドする方法などがある。

本発明の上樹脂層中の共重合ポリエステル樹脂の融点は、耐熱性の観点から220℃以上であることが望ましい。ここで、該共重合ポリエステル樹脂の融点と

は、いわゆる示差走査熱量法（DSC法）により検出される融解時の吸熱ピークの温度のことである。また、融解時の吸熱ピークが複数表れた場合は、吸熱ピークの最大のものをいう。

更に、本発明の上樹脂層中の該共重合ポリエステルの面配向係数は、0.01～0.05であることが望ましい。0.01以上であれば、該共重合ポリエステル樹脂中の配向成分が充分あるため、耐衝撃性に優れる。このため、缶を誤って落しても該樹脂が割れ難く耐食性にも優れる。一方、0.05以下の方が、加工性に優れ、製缶が容易になる。

#### （積層樹脂）

本願では、上述の上樹脂層と下樹脂層の両者を合わせて積層樹脂あるいは積層樹脂層とも呼ぶ。本発明の樹脂被覆鋼板では、該積層樹脂中に含まれるアルキレンテレフタレートの環状三量体は、全樹脂量に対して合計で0.9質量%以下でなければならない。該環状三量体の全含有量が0.9質量%を超えると、たとえ上樹脂層中の1,4-CHDMの含有率を上述の範囲に規定しても、該環状三量体の析出を抑制できないからである。0.9質量%以下であれば、食品缶詰に施されるレトルト処理時のような高温かつ長時間処理後であっても、アルキレンテレフタレートの環状三量体の析出が抑制され、意匠性の確保に優れた効果を発揮する。工業的観点からは、該積層樹脂中に含まれる該環状三量体は、0.3～0.9質量%を目安にできる。0.3質量%未満に低減することは、工業的に困難であるため、いたずらに樹脂のコストアップをまねくからである。好ましくは、0.3～0.7質量%である。

したがって、本発明では、該上下の樹脂層に用いる樹脂中のオリゴマー、特にアルキレンテレフタレートの環状三量体の含有量を、0.9質量%以下に低減させておくことが重要である。このようなオリゴマーの低減手段としては、特に限定されない。例えばポリエステルを製膜後、フィルムから水または有機溶剤でオリゴマーを抽出除去する手段が挙げられる。ポリエステルのマスターバッチを調製する段階で、オリゴマーの生成が少なくなる様に重合を行う方法も効果的で

ある。すなわち、低減法は、減圧加熱処理法、固相重合法あるいは前記抽出法が例示でき、これらの手段を単独で用いるかまたは組み合わせてもよい。

また、該積層樹脂の厚みとしては、 $5 \sim 30 \mu\text{m}$ であることが望ましく、さらに好ましくは、 $10 \sim 20 \mu\text{m}$ である。

また、該積層樹脂の結晶構造としては、X線回折測定により得られる（100）面の結晶サイズが、 $6 \text{ nm} \sim 8 \text{ nm}$ であることが望ましい。6 nm以上であれば、結晶構造の熱的安定性が十分であり、金属板上に樹脂層を形成する際、適度な流動性を維持しやすく、成形が容易となる。一方、8 nm以下の方が、樹脂が熔融時に流動し易く、金属板との濡れ性が十分となるため、金属板上への樹脂形成の際、密着性が十分となる。ここで、（100）面の結晶サイズは、反射X線回折によりS h e r r e rの式を用いて求められる。樹脂層が二軸延伸フィルムである場合には、金属板上にラミネートされる前の、原反フィルムの状態で、上記結晶構造であることが望ましい。

なお、上述の $6 \sim 8 \text{ nm}$ の（100）面の結晶サイズは、樹脂層を構成するポリマーや、添加物、さらに延伸条件、熱処理条件等により決定され、これらの条件を適切に設定することにより達成できる。例えば、熱処理温度を上げたり、熱処理時間を増したりすることが好ましいが、樹脂に要求される特性を満たす範囲内でなければならない。

本発明の積層樹脂が、積層二軸延伸ポリエステルフィルムの場合には、上樹脂層と下樹脂層の固有粘度差が0.01～0.5であることが、優れたラミネート特性、耐衝撃性を発現させる点からも望ましい。

次に、上述した本発明の樹脂被覆鋼板のより好ましい態様について説明する。以下は、本発明の第二発明とも言える。すなわち、上述した缶の外面に対する要求を満足しつつ、缶の内容物の取り出し性にも優れた食品容器用の樹脂被覆金属板について説明する。したがって、本発明の樹脂被覆鋼板では、上述した上下の樹脂層（積層樹脂）が金属板の片面に形成され、該金属板のこれとは反対側の表

面には以下で説明する第三樹脂層が形成される。なお、以下の樹脂被覆鋼板では、製缶後に、上述した上下の樹脂層が缶の外面側となり、以下で説明する第三樹脂層を有する面が缶の内面側になるように利用されることを想定している。

#### (第三樹脂層)

上述の本発明のいずれの樹脂被覆金属板においても、該上下の樹脂層を片面に有する該金属板の反対側の表面に、0.1～2質量%のワックスあるいは0.1～5質量%のオレフィン樹脂を含有したポリエステルを有する第三樹脂層を有するのが好ましい。

添加物としてワックスもしくはオレフィン樹脂を含有させる理由は、c. 樹脂の表面自由エネルギーを低下させることと、d. 樹脂表面への潤滑性付与である。c. の効果によって、樹脂表面に内容物が密着し難くなり、d. の効果によって樹脂表面の摩擦係数を低下させることで内容物の取り出し性を飛躍的に向上させることが可能となる。ここで、内容物取り出し性とは、容器から内容物を取り出す際の取り出し易さの程度を評価したものである。この特性が劣ると、容器から内容物を取り出す際に、内容物が容器内面に強固に付着してしまい、内容物を取り出し難くなる。このことは、消費者の購買意欲と密接に関係するため、内容物取り出し性を改善することは、消費者の購買意欲を確保する上で、極めて重要である。ここで言う「ワックスあるいはオレフィン樹脂を含有する」の「含有」とは、付着、貼合、混入あるいは変性など樹脂と一体化したあらゆる状態を言うが、通常は、製膜工程で樹脂を熔融した際にこれらを添加することによって達成される。

ワックスの添加量を0.1%以上に限定した理由は、0.1%以上であれば、上記c. d. の効果が有効になり、内容物の取り出し性が向上するためである。また、2%以下の方が、製膜技術的にも容易な領域であり生産性にも好ましいためである。添加するワックスの成分としては、有機滑剤あるいは無機滑剤が使用可能であるが、なかでも脂肪酸エステル等の有機滑剤が望ましい。有機滑剤の中では、植物ろうの天然ワックスであるカルナウバろう（主成分： $\text{C}_{15}\text{H}_{31}$ （ $\text{C}_{15}\text{H}_{31}$

$2)_{24} \text{COO}(\text{CH}_2)_{29} \text{CH}_3$ ) が好適である。このカルナウバろうは、種々の脂肪酸と種々のアルコールとからなる他の脂肪酸エステルを含有してもよい。あるいは、ステアリン酸エステルも上記の c. d. 効果が大きく、かつ分子構造上当該フィルムへの添加が容易であるため好適な有機滑剤として例示できる。

オレフィン樹脂の添加量を 0.1% 以上に限定した理由は、0.1% 以上であれば、オレフィン樹脂が第三樹脂層の表面に存在する確立が高くなり、上述の c と d の寄与により内容物取り出し性が向上するためである。一方、5% を超えると c と d の寄与もほぼ飽和するからである。含有されるオレフィン樹脂によって樹脂表面が被覆される程度で、且つ生産性を確保するためには、オレフィン樹脂の添加量は、0.1~5%、好ましくは 1~3% の範囲である。

さらに、本発明の第三樹脂層の面配向係数は 0.02~0.06 であることが望ましい。0.02 以上であれば、第三樹脂層中のポリエステルの配向成分が充分になるため、優れた耐衝撃性を発現するからである。このため、缶を誤って落しても第三樹脂層が割れ難く耐食性にも優れる。一方、0.06 以下の方が、成形性に優れ製缶が容易になる。さらに好ましくは、0.03~0.05 である。

本発明の第三樹脂層に用いるポリエステルは、固体の高分解能 NMR スペクトルによる構造解析で、ベンゼン環の 1、4 位炭素の緩和時間  $T1\rho$  が 150 msec 以上である二軸延伸ポリフタレートエステルであることが好ましい。

なお、ポリフタレートエステルとは、オルトフタル酸、イソフタル酸および／またはテレフタル酸をジカルボン酸成分とし、これらとジオール類を重合あるいは共重合したエステルである。この場合ジオール類は特に限定されない。

二軸延伸フィルムは、未延伸フィルムに比べて優れた特徴をもち、引張強度、引裂強さ、衝撃強さを高め、水蒸気透過性やガス透過性を低下させる。また、緩和時間  $T1\rho$  は、分子運動性を表わすものであり、緩和時間  $T1\rho$  が長くなるほどがフィルム内の非晶部の運動性が低下する傾向を表す。そこで、ポリフタレートエステル樹脂を、二軸延伸フィルムの状態において、ベンゼン環の 1、4 位炭素の緩和時間  $T1\rho$  を測定し、該 1、4 位炭素の分子整列性をモニターす



ることによって、成形時における樹脂フィルムの非晶部分の結晶化状態が判る。そこで、ベンゼン環の1、4位炭素の緩和時間 $T1\rho$ が150 msec以上になるようにポリフタレートエステル樹脂を二軸延伸することで、非晶部の運動性を低下させ、結晶化のための再配向挙動が抑制されるようにする。その結果、結晶構造にも似た安定構造が形成され、ラミネート後に深絞り加工のような厳しい加工が行われる場合であっても、優れた成形性、耐衝撃性が得られるようになる。このような観点から、ベンゼン環の1、4位炭素の緩和時間 $T1\rho$ は、より好ましくは180 msec以上、さらにより好ましくは200 msec以上である。

ベンゼン環の1、4位炭素の緩和時間 $T1\rho$ を150 msec以上にする方法としては、フィルム製造時に縦延伸工程で高温予熱法、高温延伸法を組み合わせ採用することにより可能である。しかしこれに限定されるものでなく、例えば原料の固有粘度、触媒、ジエチレングリコール量や延伸条件、熱処理条件などの適正化によってもベンゼン環の1、4位炭素の緩和時間 $T1\rho$ を150 msec以上とすることは可能である。フィルム製造時の縦延伸の予熱温度としては、90℃以上が好ましく、より好ましくは100℃以上、さらに好ましくは110℃以上である。また延伸温度は105℃以上が好ましく、より好ましくは110℃以上、さらに好ましくは115℃以上である。

また、固体の高分解能NMRスペクトルによる構造解析におけるベンゼン環の1、4位炭素の緩和時間 $T1\rho$ が150 msec以上である二軸延伸ポリフタレートエステルからなる第三樹脂層は、複屈折率が0.02以下である領域が、該金属板との界面から樹脂厚み方向に5  $\mu$ m未満であることが好ましい。

ラミネート金属板の製造では、樹脂フィルムを熱せられた金属板に接触させ圧着する。この時、金属板との界面のフィルムが溶融し、金属板との濡れによりフィルムとの接着を行うのが通常である。従って、フィルムと金属板との密着性を確保するためにはフィルムが溶融していることが必要である。したがって、ラミネート後のフィルムでは金属板と接する部分の複屈折率が必然的に低下することとなる。本発明に規定するようにこの部分のフィルム複屈折率が0.02以下で

あれば、ラミネート時のフィルム溶融濡れが十分であったことを示すものであり、すなわち優れた密着性を確保することが可能となる。

また、上記に示す複屈折率が0.02以下の部分の厚みは、金属板との界面からフィルム厚み方向へ5  $\mu\text{m}$ 未満の領域に限定することが望ましい。この理由は以下のとおりである。

フィルムが完全溶融すると、緩和時間 $T_1\rho$ を制御して分子運動性を低下させても、その効果が乏しくなり、以後の加工処理および／または加熱処理において容易に結晶化が生じるので、フィルムの成形性が低下してしまう欠点を有する。上記に記載したようにフィルム密着性を確保するためには、フィルムの溶融濡れが必須となる。フィルムが溶融した部分すなわちフィルムの複屈折率が0.02以下である部分の厚みを5  $\mu\text{m}$ 未満に規制することで、容器成形後に容器内面側になる第三樹脂層（フィルムラミネート層）の密着性を確保しつつ、成形性を高いレベルで両立することが可能となる。

なお、第三樹脂層の厚み方向の複屈折率など、ポリエステル樹脂層の厚み方向の複屈折率は、以下の測定手法にて一般に求められる。

ラミネート金属板から金属板を除去する。つぎに、偏光顕微鏡を用いて該樹脂層の厚み方向のレタデーションを測定し、樹脂フィルムの断面方向の複屈折率を求める。フィルムに入射した直線偏光は、二つの主屈折率方向の直線偏光に分解される。この時、高屈折率方向の光の振動は、低屈折率方向よりも遅くなるためフィルム層を抜けた時点で位相差を生じる。この位相差をレタデーション（R）と呼び、複屈折率（ $\Delta n$ ）との関係は、式（1）で定義される。

$$\Delta n = R / d \cdots (1)$$

但し、 $d$ ：フィルム層の厚み

次に、レタデーションの測定方法について説明する。単色光を偏光板を通過させることで、直線偏光とし、この光をサンプル（フィルム）に入射する。入射された光は上記のように、レタデーションを生じるため、フィルム層を透過後、楕円偏光となる。この楕円偏光はセナルモン型コンペンセーターを通過させること

により、最初の直線偏光の振動方向に対して  $\theta$  の角度をもった直線偏光となる。この  $\theta$  を偏光板を回転させて測定する。レタデーション (R) と  $\theta$  の関係は式 (2) で定義される。

$$R = \lambda \cdot \theta / 180 \quad \cdots (2)$$

但し、 $\lambda$  : 単色光の波長

よって複屈折率 ( $\Delta n$ ) は、式 (1)、(2) から導き出される式 (3) で定義される。

$$\Delta n = (\theta \cdot \lambda / 180) / d \quad \cdots (3)$$

なお、ここで、容器外面への利用が想定される前述の該積層樹脂の複屈折率についても付記する。当然のことながら、該積層樹脂も、密着性を向上させるためには、複屈折率 0.02 以下の領域が存在することが好ましい。ただし、容器外面側になる該積層樹脂の場合には、容器内面側になる第三樹脂層と異なり、複屈折率 0.02 以下の領域が存在する範囲は厚み方向に 5  $\mu\text{m}$  以上であっても構わない。

また、該第三樹脂層を、複数の樹脂層からなる構造とした場合には、該第三樹脂層の少なくとも最上層、すなわち容器の内容物と接する樹脂層に、該ワックスもしくは該オレフィン樹脂が含有される。このような場合、該ワックスあるいは該オレフィン樹脂の含有量は、複層構造の第三樹脂層の最上層に対して、それぞれ質量比で 0.10 ~ 2% あるいは 0.1 ~ 5% とするのが好ましい。こうすることにより、低コストで内容物の取り出し性を良好にできる。

(着色剤)

さらに、本発明のいずれの樹脂被覆鋼板においても、該上樹脂層、該下樹脂層および該第三樹脂層からなる群より選ばれる少なくとも 1 層に着色剤が含有されるのが好ましい。該上樹脂層、該下樹脂層および／または該第三樹脂層に着色剤を添加することで、下地の金属板を隠蔽し、樹脂独自の多様な色調を付与できる。下地金属板の隠蔽目的からは、着色剤は下樹脂層のようななるべく金属板に近い樹脂層に添加する方が望ましい。一方、下地の金属光沢を利用した光輝色の付与

も可能であり、優れた意匠性を得ることができる。更に樹脂表面への印刷と異なり、樹脂内に直接着色剤を添加して着色しているため、容器成形工程においても色調が脱落する問題もなく、良好な外観を保持できる。また、一般的に容器成形後には塗装印刷が施されるが、着色樹脂層を形成することで工程の一部を省略することができ、コストの低減、有機溶剤、二酸化炭素の発生を抑制することができる。

着色剤としては、染料および／または顔料を用いることができるが、顔料である方が好ましい。

このような顔料としては、容器成形後に優れた意匠性を発揮できることが好ましい。係る観点からは、二酸化チタンなどの無機顔料やジスアゾ有機顔料を使用できる。これらは着色力が強く、展延性にも富むため、容器成形後も良好な意匠性を確保できるので好適である。特に、容器内面側となる該第三樹脂層に添加する顔料としては、二酸化チタンの使用が望ましい。容器開封後、内容物の色が映えるとともに、清潔感を付与できるためである。一方、容器外面側となる該積層樹脂（該上樹脂層および／または下樹脂層）に添加する顔料としては、ジスアゾ顔料の使用が望ましい。透明性に優れながら着色力が強く、展延性に富むため、容器成形後も光輝色のある外観が得られるためである。

二酸化チタンの添加量は、対象樹脂層に対して、5～30質量%であることが望ましい。5質量%以上であれば、十分な白色度が得られ、良好な意匠性が確保できる。一方、30質量%を超えて添加しても、白色度が飽和するため、経済上の理由で30質量%以下とすることが望ましい。より好ましくは、10～20質量%の範囲である。なお、着色剤の添加量とは、着色剤を添加した樹脂層に対する割合である。例えば、下樹脂層に添加した場合は、下樹脂層に対する着色剤の割合である。

本発明で可以使用できるジスアゾ顔料を例示すれば、カラーインデックス（C.I. 登録の名称）が、ピグメントイエロー12、13、14、16、17、55、81、83、180、181のうちの少なくとも1種類を挙げることができる。特に、

色調（光輝色）の鮮映性、レトルト殺菌処理環境での耐ブリーディング性（顔料がフィルム表面に析出する現象に対する抑制能）などの観点から、分子量が大きく、PET樹脂への溶解性が乏しい顔料が望ましい。例えば、分子利用が700以上の、ベンズイミダゾロン構造を有するC.I.ピグメントイエロー180がより好ましく用いられる。

ジスアゾ顔料の添加量は、対象樹脂層に対して、0.1～2質量%とすることが望ましい。添加量が0.1質量%以上であれば、発色に優れるので好適である。2質量%以下の方が、透明度が高くなり光輝性に富んだ色調となるためである。

次に、本発明の該上下の樹脂層あるいは第三樹脂層としてラミネートされる原料フィルムの製造方法について説明する。製造方法は特に限定されず、従来の方法が適用できる。例えば各ポリエステル樹脂を必要に応じて乾燥した後、単独及び／又は各々を公知の熔融積層押出機に供給し、スリット状のダイからシート状に押出し、静電印加等の方式によりキャストイングドラムに密着させ冷却固化し未延伸シートを得る。

さらに、この未延伸シートをフィルムの長手方向及び幅方向に延伸することにより二軸延伸フィルムを得る。延伸倍率は目的とするフィルムの配向度、強度、弾性率等に応じて任意に設定することができる。延伸方式は好ましくはフィルムの品質の点でテンター方式によるものが好ましい。なかでも長手方向に延伸した後、幅方向に延伸する逐次二軸延伸方式、あるいは長手方向、幅方向をほぼ同じに延伸していく同時二軸延伸方式が望ましい。

対象となる樹脂層に着色剤を含有する方法としては、以下の方法が一般的である。固相重合する前のポリエステルチップを熔融したものに、着色剤を混合し、着色したポリエステルチップと未着色ポリエステルチップを規定の割合で配合して熔融押し出しする。

次に、本発明の樹脂被覆金属板の製造方法について説明する。すなわち、上述の例のようにして得られたフィルムを、金属板にラミネートして樹脂被覆金属板

を製造する。例えば、金属板をフィルムの融点を超える温度で加熱し、その両面に樹脂フィルムを圧着ロール（以後ラミネートロールと称す）を用いて接触させ熱融着させる方法を用いることができる。

ラミネート条件については、本発明に規定する樹脂層が得られるように適宜設定される。例えば、ラミネート開始時の温度を $280^{\circ}\text{C}$ 以上とした場合、ラミネート終了までにフィルムの受ける温度履歴は、フィルムがその融点以上の温度に接している時間を $1\sim 20\text{ m s e c}$ の範囲とすることが好適である。このようなラミネート条件を達成するためには、高速下でのラミネート化に加え、接着中の冷却も必要である。この際、ラミネート化する間の加圧は特に規定するものではないが、面圧として $9.8\sim 294\text{ N}$  ( $1\sim 30\text{ k g f / c m}^2$ ) が好ましい。この面圧範囲であれば、フィルムの受ける温度履歴を上記適正範囲とすることができ、十分な密着性が得られる。短時間であっても樹脂界面が到達する温度が樹脂の融着に充分となり、十分な密着性が得られる。

また本発明では、該下樹脂層、該上樹脂層、あるいは第三樹脂層をフィルムに成形して金属板に被覆するのを原則とする。しかし、対象となる樹脂層の規定が本発明の範囲内であれば、樹脂をフィルムに成形せずに、樹脂を溶融し、金属板表面に直接被覆する溶融押出しラミネーションを適用することも可能である。

なお、該積層樹脂のフィルムを製造する方法としては、上層に用いる樹脂と、下層に用いる樹脂とを各々別の押出機に供給して、口金上部に設置したフィードブロック内にて積層して一挙にフィルムシートを得る共押出し法が例示できる。予め下層に用いる樹脂のみからなるフィルムを成膜し、その上に上層に用いる樹脂を押出しラミネートする方法などを好適に用いることができる。生産性の観点からは共押出し法が好ましい。

## 実施例

以下、本発明の実施例について説明する。

厚さ 0.18 mm・幅 977 mm の冷延鋼板を、脱脂、酸洗した。次に、該冷延鋼板を、 $\text{CrO}_3$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  を含むめっき浴でめっきし、クロムめっき鋼板 (ECCS) を製造した。このめっき鋼板を、リンスした後、 $\text{CrO}_3$ 、 $\text{F}^-$  を含む化成処理液で電解した。なお、化成処理の電解条件 (電流密度・電気量等) を調整して金属クロム付着量とクロム水酸化物付着量を、Cr 換算でそれぞれ  $120 \text{ mg/m}^2$ 、 $15 \text{ mg/m}^2$  に調整した。

次いで、図 1 に示す被覆装置を用い、前記で得たクロムめっき鋼板 1 を金属帯加熱装置 2 で加熱し、ラミネートロール 3 でクロムめっき鋼帯 1 の両方の面に、容器成形後に容器内面側及び容器外面側になる樹脂フィルムとして、表 1-1、表 1-2、表 2-1 および表 2-2 に示すフィルム 4a, 4b を熱融着し被覆金属板を製造した。なお、容器外面側になる該積層樹脂のフィルムは、すでに下樹脂層と上樹脂層が積層されているものを用い、該下樹脂層が金属板に接するように被覆した。なお、該積層樹脂のフィルムを製造する方法としては、上層に用いる樹脂と、下層に用いる樹脂とを各々別の押出機に供給して、口金上部に設置したフィードブロック内にて積層して一挙にフィルムシートを得る共押出し法を用いた。

ラミネートロール 3 は内部水冷式とし、冷却水を強制循環し、フィルムを熱融着する間、冷却を行った。

使用したフィルムの特性、製造した樹脂被覆金属板及び被覆金属板上のフィルムの特性についての方法、測定、評価方法を下記に示す。

#### (1) 緩和時間 $T1\rho$

固体 NMR の測定装置は、日本電子製スペクトロメータ JNM-GX270、日本電子製固体アンプ、MAS コントローラ NM-GSH27MU、日本電子製プローブ NM-GSH27T を用いた。 $^{13}\text{C}$  核の  $T1\rho$  (回転座標における縦緩和) 測定を実施した。この時の条件は、温度  $24.5^\circ\text{C}$ 、相対湿度 50%、静磁場強度 6.34 T 下で、 $^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$  の共鳴周波数はそれぞれ  $270.2 \text{ MHz}$ 、 $67.9 \text{ MHz}$  である。ケミカルシフトの異方性の影響を消すために MAS (マ

ジック角度回転)法を採用した。回転数は、3.5～3.7 kHzで行った。パルス系列の条件は、 $^1\text{H}$ に対して $90^\circ$ 、パルス幅 $4\ \mu\text{sec}$ 、ロッキング磁場強度 $62.5\ \text{kHz}$ とした。 $^1\text{H}$ の分極を $^{13}\text{C}$ に移すCP(クロスポーラリゼーション)の接触時間は $1.5\ \text{msec}$ である。また保持時間 $\tau$ としては、0.001、0.5、0.7、1、3、7、10、20、30、40、50 msecを用いた。保持時間 $\tau$ 後の $^{13}\text{C}$ 磁化ベクトルのFID(自由誘導減衰)を測定した(FID測定中 $^1\text{H}$ による双極子相互作用の影響を除去するために高出力カップリングを行った。なお、S/Nを向上させるため、512回の積算を行った)。また、パルス繰り返し時間としては、5～15 secの間で行った。

$T1\rho$ 値は、通常下式で記述することができ、各保持時間に対して観測されたピーク強度を片対数プロットすることにより、その傾きから求めることができる。

$$I(t) = \sum (A_i) \exp(-t/T1\rho_i)$$

但し、 $A_i : T1\rho_i$ に対する成分の割合

ここでは2成分系( $T1\rho_1$ :非晶成分、 $T1\rho_2$ :結晶成分)で解析し、下記の式を用い最小二乗法フィッティングによりその値を求めた。

$$I(t) = f a 1 \cdot \exp(-t/T1\rho_1) + f a 2 \cdot \exp(-t/T1\rho_2)$$

$f a 1 : T1\rho_1$ に対する成分の割合

$f a 2 : T1\rho_2$ に対する成分の割合

$$f a 1 + f a 2 = 1$$

ここで $T1\rho$ としては $T1\rho_2$ を用いる。

## (2) 融点

使用したフィルムを結晶化させ、示差走査熱量計(パーキン・エルマー社製DSC-2型)により、 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で測定した。

## (3) 結晶サイズ



(100)面の結晶サイズは、反射X線回折によりS h e r r e rの式を用いて求めた。ここで、測定X線波長は、 $0.15418\text{ nm}$  ( $\text{CuK}\alpha$ )であり、(100)面の回折は、ブラッグ角約 $12.7^\circ$ に観察された。

#### (4) 樹脂の複屈折率

実施の形態に記載した方法で、偏光顕微鏡を用いて該樹脂被覆金属板の金属板を除去した後、第三樹脂層（容器内面側の樹脂フィルム）の断面方向のレタデーションを測定し、フィルムの断面方向の複屈折率を求めた。なお、該積層樹脂（容器外面側の樹脂フィルム）の複屈折率も同様に測定できる。

#### (5) 該積層樹脂フィルム内のアルキレンテレフタレートの環状三量体の含有量の測定

該積層樹脂フィルム内の該環状三量体の含有量は公知の手法により分析した。まず、フィルム試料 $50\text{ mg}$ をヘキサフルオロイソプロパノール／クロロホルム＝ $50/50$ の混合溶媒 $2\text{ ml}$ に溶解した後、クロロホルムを $8\text{ ml}$ 加えて希釈し、これをアセトニトリルで $100\text{ ml}$ にメスアップした。この溶液の一部をフィルターでろ過し、ろ液を逆相系HPLCにより分析し、エチレンテレフタレートの環状三量体を定量した。

#### (6) 耐白粉化性

該樹脂被覆金属板を、レトルト殺菌炉内に配置し、 $125^\circ\text{C}$ 、90分間のレトルト処理を行った。

処理後、該樹脂被覆金属板の表面に析出したオリゴマー量を、以下の方法により測定し、耐白粉化性を評価した。

$4\text{ cm} \times 4\text{ cm}$ に切断したラミネート鋼板のフィルム表面を、メタノールを所定量含浸させた脱脂綿により拭き取り、この脱脂綿をアセトニトリル $10\text{ ml}$ で洗浄した。この洗浄液の一部をフィルターでろ過し、ろ液を逆相高速液体クロマトグラフィーによりエチレンテレフタレートの環状三量体を定量した。

(評点について)

○：該環状三量体の析出量が  $0.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  未満（肉眼では、該環状三量体の析出が確認できないレベル）

△：該環状三量体の析出量が  $0.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2 \sim 1.0 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  未満（肉眼で、該環状三量体の析出が確認できるレベル）

×：該環状三量体の析出量が  $1.0 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  以上（該環状三量体の析出が顕著で、表面が白粉化）

#### （7）面配向係数

ナトリウムD線（波長  $589 \text{ nm}$ ）を光源として、アッペ屈折計を用いて、長手方向、幅方向、厚み方向の屈折率（それぞれ  $N_x$ 、 $N_y$ 、 $N_z$ ）を測定する。つぎに、面配向係数  $N_s$  を、 $N_s = (N_x + N_y) / 2 - N_z$  で計算して求めた。なお、測定は、被覆後のフィルムの任意の位置：10箇所について行い、その平均値を、本発明の面配向係数とした。

#### （8）内容物取り出し性

上記で得られ樹脂被覆金属板を、ブランク径：100mm、絞り比（成形前径／成形後径）：1.88で絞り成形機を用いてカップに成形した。次に、このカップ内に、卵、オートミールおよび肉を均一混合させた内容物を充填した。カップの蓋を巻き締め後、レトルト処理（ $130^\circ\text{C}$ 、90分間）を行った。その後、蓋を取り外し、カップを逆さまにして内容物を取り出したときに、カップ内側に残存する内容物の程度を観察した。さらに手で2、3回カップを振って内容物を取り出した後、カップ内側に残存する該内容物の程度を観察することにより、内容物の取り出しやすさを評価した。

#### （評点について）

◎：カップを逆さまにただけで（手で振ることなく）内容物を取り出せ、取り出し後のカップ内側に付着物が無い状態のもの。

○：カップを逆さまにただけでは、カップ内側に内容物が残存するが、手で2、3回振るとカップ内面に付着物が無い状態になるもの。

×：手で2、3回振っても内容物の取り出しが困難なもの。

### (9) 成形性

該樹脂被覆金属板にワックス塗布後、直径179mmの円板を打ち抜き、絞り比1.80で浅絞り缶を得た。次いで、この絞り缶に対し、絞り比2.20及び2.90で再絞り加工を行った。この後、常法に従いドーミング成形を行った後、トリミングし、次いでネックインーフランジ加工を施し深絞り缶を成形した。このようにして得た深絞り缶のネックイン部に着目し、フィルムの損傷程度を目視観察した。

(評点について)

◎：成形後フィルムに損傷なく、フィルム白化も認められない。

○：成形可能であるが、フィルム白化が認められる。

×：缶が破洞し、成形不可能。

### (10) 耐白化性

上記(9)の成形性の評価で成形可能(○以上)であった缶を対象とした。缶内に常温の水道水を満たした後、蓋を巻き締めて密閉した。その後、缶底部を下向きにしてレトルト殺菌炉の中に配置し、125℃で90分間、レトルト処理を行った。処理後、缶底部外面の外観変化を目視で観察した。

(評点について)

◎：外観変化なし

○：外観にかすかな曇り発生

×：外観が白濁(白化発生)

××：外観が顕著に白濁(顕著な白化発生)

### (11) 密着性

上記(9)の成形性の評価で成形可能(○以上)であった缶を対象とした。缶胴部よりピール試験用のサンプル(幅15mm×長さ120mm)を切り出した。切り出したサンプルの長辺側端部からフィルムの一部を剥離する。剥離したフィルムを、剥離された方向とは逆方向(角度：180°)に開き、引張試験機を用

いて引張速度 30 mm/min でピール試験を行い、幅 15 mm あたりの密着力を評価した。なお、密着力測定対象面は、缶内面側とした。

(評点について)

◎ : 1.47 N / 15 mm 以上 (0.15 kgf / 15 mm 以上)。

○ : 0.98 N / 15 mm 以上、1.47 N / 15 mm 未満 (0.10 kgf / 15 mm 以上、0.15 kgf / 15 mm 未満)。

× : 0.98 N / 15 mm 未満 (0.10 kgf / 15 mm 未満)。

(12) 耐衝撃性

上記 (9) の成形性の評価で成形可能 (○ 以上) であった缶を対象とした。これらの間 10 個を水で満たした後、蓋を巻き閉めて密閉した。缶を高さ 1.25 m から塩ビタイル床面へ落とした。後、蓋及び缶内の水道水を除去し、フィルムを 1箇所削って鋼板表面を露出させた。その後、缶内に 5% の食塩水を満たし、これに白金電極を缶の中心部に浸漬させて陰極とし、缶の上端部 (鋼板の露出部分) を陽極とした。続いて、白金電極と缶の間に 6 V の電圧をかけて 3 秒後の電流値を読み取り、10 缶の平均値を求めた。

(評点について)

◎ : 0.01 mA 未満。

○ : 0.01 mA 以上、0.1 mA 未満。

× : 0.1 mA 以上。

以上により得られた結果を併せて表 1-1、表 1-2、表 2-1、表 2-2 および表 3 に記す。

表 3 に示すように、本発明の発明例は、何れも、耐白粉化性 (該環状三量体の析出性) および耐白化性に優れ、レトルト殺菌処理後において優れた意匠性を保持できる。更に成形性あるいは密着性等の特性についても良好である。一方、比較例は、耐白粉化性 (該環状三量体の析出性) あるいは耐白化性のいずれかが劣り、レトルト殺菌処理後、意匠性の維持が困難である。

表 1-1

No.	第三樹脂層(容器内面側に適用)						含有されるワックス/オレフィン樹脂 種類	添加量 (mass%)
	樹脂の種類		厚み(μm)		樹脂の融点 (°C)	T1ρ (msec)		
発明例1	PET <sup>1)</sup>	(単層)	15		255	220	エチレン・プロピレン共重合	1.0
発明例2	PET		15		255	220	変性ポリエチレン	1.0
発明例3	PET		15		255	220	高密度ポリエチレン	1.0
発明例4	PET		15		255	220	低密度ポリエチレン	1.0
発明例5	PET		15		255	400	エチレン・プロピレン共重合	1.0
発明例6	PET		15		255	120	エチレン・プロピレン共重合	1.0
発明例7	PET		15		225	220	エチレン・プロピレン共重合	0.1
発明例8	PET		15		255	220	エチレン・プロピレン共重合	0.5
発明例9	PET		15		255	220	エチレン・プロピレン共重合	3.0
発明例10	PET		15		255	220	エチレン・プロピレン共重合	1.0
発明例11	PET/I <sup>2)</sup>	PET	11	2	225	100	エチレン・プロピレン共重合	1.0
発明例12	PET		15		255	220	エチレン・プロピレン共重合	1.0
発明例13	PET		15		255	220	エチレン・プロピレン共重合	1.0
発明例14	PET		15		255	220	エチレン・プロピレン共重合	1.0
発明例15	PET		15		255	220	カルナウハワックス	0.8
発明例16	PET		15		255	220	カルナウハワックス	1.0
発明例17	PET		15		255	220	カルナウハワックス	0.9
発明例17	PET		15		255	220	カルナウハワックス	1.1
発明例18	PET		15		255	220	カルナウハワックス	1.0
比較例1	PET		15		255	220	—	—
比較例2	PET		15		255	220	エチレン・プロピレン共重合	0.05
比較例3	変性PP <sup>3)</sup>	PP <sup>4)</sup>	5	15	160	—	—	—

1): ポリエチレンテレフタレート

2): イソフタル酸共重合ポリエチレンテレフタレート (共重合比率 12mol%)

3): 無水マレイン酸変性ポリプロピレン

4): ポリプロピレン

表1-2

No.	第三樹脂層(容器内面側に適用)					ラミネート開始温度 (°C)	ラミネート時に 融点以上の 時間(msec)
	添加した着色剤		ラミネート後に 複屈折率が0.02以下の層 の厚み(μm)	面配向係数			
	種類	添加された 樹脂層					
					添加量 (mass%)		
発明例1	-	-	-	2	0.03	282	15
発明例2	-	-	-	2	0.03	282	15
発明例3	-	-	-	2	0.03	282	15
発明例4	-	-	-	2	0.03	282	15
発明例5	-	-	-	2	0.03	282	15
発明例6	二酸化チタン	全層	10	6	0.05	287	26
発明例7	二酸化チタン	全層	10	3	0.03	282	15
発明例8	二酸化チタン	全層	10	2	0.03	282	15
発明例9	二酸化チタン	全層	10	4	0.04	293	23
発明例10	二酸化チタン	全層	10	8	0.06	300	30
発明例11	二酸化チタン	下層	15	3	0.03	252	15
発明例12	二酸化チタン	全層	20	2	0.03	282	15
発明例13	二酸化チタン	全層	15	1	0.02	277	9
発明例14	-	-	-	2	0.03	282	15
発明例15	-	-	-	2	0.03	282	15
発明例16	-	-	-	2	0.03	282	15
発明例17	-	-	-	2	0.03	282	15
発明例18	-	-	-	2	0.03	282	15
比較例1	-	-	-	2	0.03	282	15
比較例2	-	-	-	2	0.03	282	15
比較例3	-	-	-	-	-	190	17

表2-1

No.	積層樹脂(容器外面側に適用)					
	上樹脂層			下樹脂層		
	ポリエステル	PETに対する 共重合率(モル%)	厚み ( $\mu\text{m}$ )	ポリエステル	PETに対する 共重合率(モル%)	厚み ( $\mu\text{m}$ )
発明例1	PET/1,4-CHDM <sup>5)</sup>	2	10.5	PET/SI <sup>6)</sup>	5	1.5
発明例2	PET/1,4-CHDM	4	10.5	PET/SI	5	1.5
発明例3	PET/1,4-CHDM	6	10.5	PET/SI	5	1.5
発明例4	PET/1,4-CHDM	8	10.5	PET/SI	5	1.5
発明例5	PET/1,4-CHDM	4	10.5	PET/SI	3	1.5
発明例6	PET/1,4-CHDM	4	10.5	PET/SI	7	1.5
発明例7	PET/1,4-CHDM	4	10.5	PET/SI	9	1.5
発明例8	PET/1,4-CHDM	4	11.5	PET/SI	5	0.5
発明例9	PET/1,4-CHDM	4	9.0	PET/SI	5	3.0
発明例10	PET/1,4-CHDM	4	7.0	PET/SI	5	5.0
発明例11	PET/1,4-CHDM	4	10.5	PET/SI	5	1.5
発明例12	PET/1,4-CHDM	4	10.5	PET/SI	5	1.5
発明例13	PET/1,4-CHDM	4	10.5	PET/SI	5	1.5
発明例14	PET/1,4-CHDM	4	10.5	PET/SI	5	1.5
発明例15	PET/1,4-CHDM	4	10.5	PET/SI	5	1.5
発明例16	PET/1,4-CHDM	4	10.5	PET/SI	5	1.5
発明例17	PET/1,4-CHDM	4	10.5	PET/SI	5	1.5
発明例18	PET/1,2-CHDM	4	10.5	PET/SI	5	1.5
比較例1	PET/CHDM	0.5	10.5	PET/SI	5	1.5
比較例2	PET/CHDM	4	10.5	PET/SI	0.5	1.5
比較例3	PET	0	10.5	PET	0	1.5

5): 1, 4-シクロヘキサジメタノール

6): 金属入ルポイワタル酸

表2-2

No.	積層樹脂(容器外面側に適用)						面配向係数	結晶サイズ (nm)
	添加した着色剤		添加された 樹脂層	添加量 (重量%)	該環状三量体 <sup>7)</sup> 含有量(重量%)			
	種類							
発明例1	-	-	-	-	0.7	0.03	7.0	
発明例2	-	-	-	-	0.7	0.03	7.0	
発明例3	-	-	-	-	0.7	0.03	7.0	
発明例4	-	-	-	-	0.7	0.03	7.0	
発明例5	-	-	-	-	0.7	0.03	7.0	
発明例6	C.I.ピグメント イエロー180 <sup>8)</sup>	上層	上層	0.6	0.7	0.03	7.0	
発明例7	C.I.ピグメント イエロー180	上層	上層	1.0	0.7	0.03	7.0	
発明例8	C.I.ピグメント イエロー180	上層	上層	0.8	0.7	0.03	7.0	
発明例9	C.I.ピグメント イエロー180	上層	上層	0.6	0.7	0.03	7.0	
発明例10	C.I.ピグメント イエロー180	上層	上層	0.6	0.7	0.03	7.0	
発明例11	C.I.ピグメント イエロー180	上層	上層	0.6	0.5	0.03	7.0	
発明例12	C.I.ピグメント イエロー180	上層	上層	0.6	0.8	0.03	7.0	
発明例13	C.I.ピグメント イエロー180	上層	上層	0.6	0.3	0.03	7.0	
発明例14	C.I.ピグメント イエロー180	上層	上層	0.6	0.7	0.01	7.0	
発明例15	C.I.ピグメント イエロー180	上層	上層	0.6	0.7	0.05	7.0	
発明例16	C.I.ピグメント イエロー180	上層	上層	0.6	0.7	0.03	6.0	
発明例17	C.I.ピグメント イエロー180	上層	上層	0.6	0.7	0.03	8.0	
発明例18	C.I.ピグメント イエロー180	上層	上層	0.6	0.9	0.03	7.0	
比較例1	-	-	-	-	0.7	0.03	7.0	
比較例2	-	-	-	-	1.0	0.03	7.0	
比較例3	-	-	-	-	0.7	0.03	7.0	

7): エチレンテレフタレート の環状三量体

8): ベンズイミダゾロン顔料



表3

No.	耐白粉化性	耐白化性	内容物 取り出し性	成形性	密着性	耐衝撃性
発明例1	○	◎	◎	◎	◎	◎
発明例2	○	◎	○	◎	◎	◎
発明例3	○	◎	○	◎	◎	◎
発明例4	○	◎	○	◎	◎	◎
発明例5	○	◎	◎	◎	◎	◎
発明例6	○	◎	◎	○	○	○
発明例7	○	◎	○	◎	◎	◎
発明例8	○	○	○	◎	◎	◎
発明例9	○	◎	◎	○	◎	◎
発明例10	○	◎	◎	○	○	◎
発明例11	○	◎	◎	○	◎	○
発明例12	○	◎	◎	◎	◎	◎
発明例13	○	◎	◎	◎	◎	○
発明例14	○	◎	◎	◎	◎	○
発明例15	○	◎	◎	○	◎	◎
発明例16	○	◎	◎	◎	◎	◎
発明例17	○	◎	◎	◎	◎	◎
発明例18	△	◎	◎	◎	◎	◎
比較例1	×	◎	×	◎	◎	◎
比較例2	×	×	×	◎	◎	◎
比較例3	×	×	◎	×	—	—

### 産業上の利用可能性

本発明の樹脂被覆金属板を用いて食品缶詰を製造すると、レトルト殺菌処理後であっても缶外面に白粉化現象や白化現象が起きないので、缶詰の外面意匠を損なうことがない。また、本発明の樹脂被覆金属板は、食品缶詰に要求される各種性能をも兼ね備えているので、食缶容器用の優れた素材として広く一般に提供する事が出来る。

## 請 求 の 範 囲

## 1. 金属板；

該金属板の少なくとも片面に、親水性の共重合ポリエステルを含有する下樹脂層；および、

該下樹脂層の上に、脂環式化合物のジオール誘導体1～10モル%とエチレングリコール99～90モル%からなるジオール成分とテレフタル酸をジカルボン酸成分とする共重合ポリエステルを含有する上樹脂層；

を有し、かつ該上下の樹脂層に含有されるアルキレンテレフタレートの環状三量体の合計量が0.9質量%以下である樹脂被覆金属板。

2. 該脂環式化合物のジオール誘導体が、シクロパラフィンのジオール誘導体である請求項1に記載の樹脂被覆金属板。

3. 該シクロパラフィンのジオール誘導体が、1、4-シクロヘキサンジメタノールである請求項2に記載の樹脂被覆金属板。

4. 該親水性の共重合ポリエステルが、金属スルホネート基を有する芳香族ジカルボン酸1～10モル%をジカルボン酸成分とした共重合ポリアルキレンテレフタレートである請求項1に記載の樹脂被覆金属板。

5. 該下樹脂層の厚みが、0.5～5  $\mu\text{m}$ である請求項1に記載の樹脂被覆金属板。

6. 該上樹脂層の面配向係数が、0.01～0.05である請求項1に記載の樹脂被覆金属板。

7. 該上下の樹脂層のX線回折による(100)面の結晶サイズが、6～8 nmである二軸延伸ポリエステルフィルムである請求項1に記載の樹脂被覆金属板。

8. 該上下の樹脂層を片面に有する該金属板の反対側の表面に、0.1～2質量%のワックスおよび0.1～5質量%のオレフィン樹脂からなる群より選ば

れるいずれか一方を含有したポリエステルを有する第三樹脂層を有する請求項 1 に記載の樹脂被覆金属板。

9. 該第三樹脂層の面配向係数が、0.02～0.06である請求項 8 に記載の樹脂被覆金属板。

10. 該第三樹脂層が、固体高分解能NMRによる構造解析におけるベンゼン環の 1、4 位炭素の緩和時間  $T1\rho$  が 150 msec 以上である二軸延伸ポリフタレートエステルである請求項 8 に記載の樹脂被覆金属板。

11. 該第三樹脂層において複屈折率が 0.02 以下である領域が、該金属板との界面から厚み 5  $\mu$ m 未満の領域である請求項 10 に記載の樹脂被覆金属板。

12. 該上樹脂層、該下樹脂層および該第三樹脂層からなる群より選ばれる少なくとも 1 層が着色剤を含有する請求項 1～12 のいずれかに記載の樹脂被覆金属板。

13. 前記着色剤がジスアゾ有機顔料である請求項 12 に記載の樹脂被覆金属板。

14. 金属板と、この金属板の少なくとも片面に形成されたポリエステルを主成分とする樹脂層とを具備し、

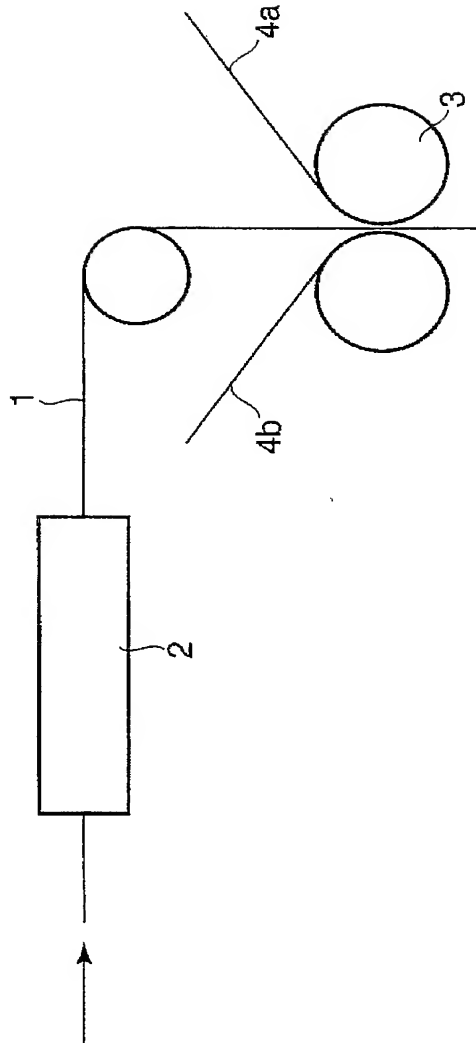
この樹脂層は、上層と金属板に接する下層とを備えた積層樹脂層であり、

この樹脂層の上層は、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸を主成分とし、グリコール成分としてエチレングリコール及び 1、4-シクロヘキサンジメタノールを主成分とし、かつ全グリコール成分中の 1、4-シクロヘキサンジメタノール成分比率が 1～10 モル%であるポリエステルで構成され、

前記樹脂層の下層は、親水性共重合ポリエステルで構成され、

積層樹脂中に含まれるオリゴマー（環状三量体）含有量が、0.3～0.9 質量%であることを特徴とする容器用樹脂被覆金属板。

図 1



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/006732

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl.<sup>7</sup> B32B15/08, B65D65/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> B32B1/00-35/00, B65D65/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2004-268574 A (Toray Industries, Inc.), 30 September, 2004 (30.09.04), Claim 7; Par. No. [0015], [0016] (Family: none)	1-14
A	JP 03-79344 A (Toray Industries, Inc.), 04 April, 1991 (04.04.91), Claim 4 (Family: none)	1-14
A	JP 07-314625 A (Toyobo Co., Ltd.), 05 December, 1995 (05.12.95), Claim 2 (Family: none)	1-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
05 July, 2005 (05.07.05)

Date of mailing of the international search report  
19 July, 2005 (19.07.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/006732

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 07-144396 A (Teijin Ltd.), 06 June, 1995 (06.06.95), Claim 2; Par. No. [0009] (Family: none)	1-14

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> B32B15/08, B65D65/40

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> B32B1/00-35/00, B65D65/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, A	JP 2004-268574 A (東レ株式会社) 2004.09.30, 請求項7、【0015】、【0016】 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 03-79344 A (東レ株式会社) 1991.04.04, 請求項4 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 07-314625 A (東洋紡績株式会社) 1995.12.05, 請求項2 (ファミリーなし)	1-14

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05.07.2005

国際調査報告の発送日

19.7.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J.P.)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

川端 康之

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

4S

9156



C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 07-144396 A (帝人株式会社) 1995.06.06, 請求項 2、【0009】 (ファミリーなし)	1-14